

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-269573

(P2001-269573A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A 4 C 0 8 0
			M 4 D 0 3 7
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/08	A 4 D 0 7 5
	Z A B		M 4 G 0 0 5
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-84041 (P2000-84041)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)

(71) 出願人 000109255

チタン工業株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の25

(72) 発明者 森光 廣一

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(72) 発明者 長岡 茂

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒粒子及びその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【課題】 アセトアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、NO_x等の有害ガス、農薬等の有害物質、環境汚染物質の分解除去及び殺菌効果に優れた、光触媒粒子、光触媒用組成物及び光触媒体を提供する。

【解決手段】 チタニアの表面に微粒子セラミクスからなる多孔性被覆層を部分的に固着させたナノマイクロカプセルの集合体からなる造粒体光触媒粒子を製造し、これと樹脂を混合・分散して光触媒用組成物とし、基体上に塗布して光触媒体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニア一次粒子の表面に微粒子セラミクスからなる多孔性被覆層を部分的に固着させたナノサイズマイクロカプセルを含んでなる光触媒粒子。

【請求項2】 前記微粒子セラミクスが、アルミナ、シリカ、ジルコニアからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の光触媒粒子。

【請求項3】 前記多孔性被覆層の細孔径が1～60nmである請求項1または2記載の光触媒粒子。

【請求項4】 前記ナノサイズマイクロカプセルが抗菌性金属を含有する請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の光触媒粒子。

【請求項5】 前記抗菌性金属が、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載の光触媒粒子。

【請求項6】 一次粒子からなるチタニアゾルと微粒子コロイダルセラミクスを分散した水性ゾルを噴霧乾燥し、チタニアの表面に微粒子セラミクスからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる造粒体を生成することを特徴とする光触媒粒子の製造方法。

【請求項7】 前記造粒体が、粒径0.5～200 μ m、比表面積20～500m²/gであることを特徴とする請求項6記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項8】 前記チタニアゾルが、粒径が10～50nmの一次粒子からなることを特徴とする請求項6または7記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項9】 前記微粒子コロイダルセラミクスの粒径が3～30nmであることを特徴とする請求項6乃至請求項8のいずれか1項記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項10】 前記微粒子コロイダルセラミクスが、アルミナ、シリカ、ジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミクスであり、チタニアゾル粒子と微粒子コロイダルセラミクスの比率が100:100から100:1000の範囲にあることを特徴とする請求項6乃至9のいずれか1項記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項11】 前記チタニアゾル、前記微粒子コロイダルセラミクス、及び前記水性ゾルのいずれかに抗菌性金属を含有させることを特徴とする請求項6乃至請求項10のいずれか1項記載の光触媒粒子の製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の光触媒粒子を樹脂に分散させた光触媒塗料組成物。

【請求項13】 請求項12の光触媒塗料組成物を基体に塗布して、該基体上に光触媒塗膜を形成した光触媒体。

【請求項14】 前記基体が、アルミニウム、鉄、チタン、ニッケル、クロム、銅、前記金属の1種以上を含む合金、ガラス、セラミクス、セメント、木材、紙、布、

繊維、フィルム、及び合成樹脂からなる群から選ばれることを特徴とする請求項13記載の光触媒体。

【請求項15】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の光触媒粒子、又は請求項13若しくは請求項14記載の光触媒体を用いた脱臭剤。

【請求項16】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の光触媒粒子、又は請求項13若しくは請求項14記載の光触媒体を用いた抗菌剤。

【請求項17】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の光触媒粒子、又は請求項13若しくは請求項14記載の光触媒体を用いた有害ガス除去剤。

【請求項18】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の光触媒粒子、又は請求項13若しくは請求項14記載の光触媒体を用いた水浄化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒機能を呈する二酸化チタンを用いたマイクロカプセル構造を有する光触媒粒子及びその製造方法、並びに該光触媒粒子を利用した脱臭剤、抗菌剤等の用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二酸化チタンなどの光触媒は紫外線を照射すると、光励起により価電子帯から伝導帯に電子が移行して、n型半導体となり、各種化合物の分解及び殺菌効果を示すことは広く知られており、また水中有機物の分解、有機物分解による防汚、脱臭、殺菌、NO_x、SO_x等の環境汚染気体除去、藻類の発生防止、有機塩素化合物の除去等に使用できることが報告されている。

【0003】しかし、実際にその光触媒活性を、排気ガス中の有害ガスやタバコ、トイレ等の悪臭ガス、農薬などの有害物質、環境汚染物質の分解除去及び殺菌等の目的で使用する場合、粉末の形態で使用されるものは僅かである。即ち、その使用勝手から、何らかの基体上に担持、固定した光触媒とすることが必要である。

【0004】上記の光触媒は、基体上に有機系バインダーを使用して光触媒粒子を固定させたものが従来より知られているが、光触媒作用による酸化分解により有機系バインダーが劣化してしまうという欠点がある。

【0005】この問題を解決するために、光触媒粒子を有機系バインダーを含む基体と非接触にする方法が提案されている。例えば特開平11-57494号公報には、多孔質金属化合物により被覆された光半導性物質からなることを特徴とするマイクロカプセル状光触媒が開示されている。また、特開平11-290692号公報には、多孔体表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持すると共にその表面を、細孔を有し光触媒として不活性なセラミック膜で被覆した光触媒が開示されている。これらはいずれも光触媒粒子が有機系バインダーと非接触という意味においては有効であるが、光触媒粒子の製造に有機溶媒や有機金属を使用しているため、環境への負荷

が大きくコスト的に割高となり、工業的な量産には適していない。

【0006】一方、基体がガラスやタイル以外の耐熱性の低い基体に光触媒を固定する場合、光触媒による酸化分解から基体を保護する目的も含め、一般には、低温でも光触媒を基体上に固定できる、耐光性の強い有機樹脂系プライマー材料あるいは有機-無機ハイブリッドプライマー材料が使用されている。

【0007】しかしながらこのプライマーを使用する方法では、塗布がプライマー材と光触媒コーティング材の2回塗りとなり、工程が煩雑でコストアップになると同時に、一般に光触媒コーティング材に含まれるバインダーは無機質材料がほとんどで、従来の有機バインダー系塗料と比べて塗布が難しい問題がある。

【0008】従って、環境への負荷が少なくコスト的にも有利な完全水系材料を用いて製造でき、かつ、基体上に担持させた光触媒体にする際に、通常の有機バインダー系塗料でも問題なく使用できる光触媒粒子が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、光触媒チタニア粒子と有機樹脂の直接の接触が無く、光触媒粉末と有機樹脂バインダーを直接混ぜた塗料のように樹脂が光触媒によって分解されてチョーキング現象（酸化チタン顔料のような白色顔料を使用した塗料・プラスチック等において、自然暴露によって表面の樹脂が分解、侵食されて、白色顔料のみが表面に残留し、白い粉が付着しやすくなる現象）を示すようなことがなく、有機樹脂バインダーと直接混合して塗料化でき、しかも基体に一液で直接塗布が可能

な光触媒粒子を提供することを目的とする。

【0010】本発明の目的はまた、アセトアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、 NO_x 等の有害ガス、農薬等の有害物質、環境汚染物質の分解除去及び殺菌効果に優れた光触媒粉末、該粉末を用いた光触媒用組成物及び、該光触媒用組成物を利用して前記光触媒粉末を基体上に担持させた、加工性及び耐光性に優れた光触媒を提供することにある。

【0011】本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、一次粒子からなるチタニアゾルと微粒子コロイダルセラミックスを分散した水性ゾルを噴霧乾燥することで、チタニア粒子の表面に微粒子セラミックスからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる造粒体を生成し、その製法で得られた光触媒粒子は、アセトアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、 NO_x 等の有害ガス、農薬等の有害物質、環境汚染物質の分解除去及び殺菌等の光触媒活性において良好な特性を示すだけでなく、塗料化の容易さと塗膜としたときの耐光性にも極めて優れていることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】すなわち本発明の光触媒粒子は、チタニア一次粒子の表面に微粒子セラミックスからなる多孔性被覆層を部分的に固着させたナノサイズマイクロカプセルを含んでなることを特徴とする。

【0013】本発明の光触媒粒子は、前記チタニアゾルからのチタニアの一次粒子が無数に内包され、微粒子セラミックスを主体とする壁材は個々のチタニア一次粒子の周りを包むような構造をとるが、チタニア粒子の表面全体を膜状に覆うのではなく、微粒子セラミックスの粒径に応じてチタニア粒子に部分的に接触結合している。そのため微粒子セラミックスからなる壁材は、チタニア粒子の表面に部分的に固着しているが、チタニアの一次粒子の表面の多くは微粒子セラミックスに被覆されていない活性サイトとして存在する。その結果、ナノサイズマイクロカプセル化しているのにも関わらず、チタニアのもつ光触媒能が高く保持されている。

【0014】前記微粒子セラミックスは、アルミナ、シリカ、ジルコニアからなる群より選ばれる少なくとも一種とすることが好ましい。

【0015】前記多孔性被覆層の細孔径は1～60nmとすることが望ましい。この細孔径の範囲は微粒子コロイダルセラミックス粒子同士の隙間に相当しており、後述する光触媒体にした場合に、光触媒活性効果が大幅に向上するからである。

【0016】前記ナノサイズマイクロカプセルは抗菌性金属を含有することができ、該抗菌性金属としては、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種とすることが好ましい。

【0017】一方、本発明の光触媒粒子の製造方法は、一次粒子からなるチタニアゾルと微粒子コロイダルセラミックスを分散した水性ゾルを噴霧乾燥し、チタニアの表面に微粒子セラミックスからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる造粒体を生成することを特徴とする。即ち、有機溶媒や有機金属を使用しない造粒体の製造方法であることを特徴とする。

【0018】前記造粒体は、粒径が0.5～200 μm 、比表面積が20～500 m^2/g であることが好ましい。粒径が0.5 μm より小さいものおよび比表面積が500 m^2/g より大きいものは、本光触媒粒子の製法上、作製するのが困難となる。また、粒径が200 μm より大きく、比表面積が20 m^2/g より小さいものは、紫外線の被照射効率が低く光触媒能として低いため望ましくない。

【0019】前記チタニアゾルは、光触媒能を有するものであれば特に制限されないが、代表的には硫酸チタニルを高シード添加の条件下で加水分解反応して得られたメタチタン酸を脱硫後、酸で解膠処理して一次粒子に分

散したアナターゼ型のもので、一次粒子径が10～50 nmの超微粒子のものが望ましい。また解膠処理をせずに凝集粒径が300～800 nmになる様に調整したものと及びこれを更に500℃以下で焼成して結晶性を向上させたチタニア粒子をゾル化したものも好適に使用できる。

【0020】また前記チタニアゾルには、W、Sn、Mo、V、Mn及びZn等の触媒活性を向上させる金属酸化物を含有させることもできる。

【0021】前記微粒子コロイダルセラミックスは、粒径が3～30 nmであって、同時に前記チタニアゾルの粒径と同等かそれ以下であることが好ましい。粒径が3 nm未満だとコロイダルセラミックスとして不安定なため好ましくない。また、粒径が30 nmを超えるとチタニアゾルに対するコロイダルセラミックスの粒径が大き過ぎてチタニアゾル表面の被覆が不十分となり、光触媒粒子を有機樹脂バインダーに混合した塗料の耐光性が低下するため好ましくない。

【0022】前記微粒子コロイダルセラミックスは、また、アルミナ、シリカ、ジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも一種のセラミックスであり、チタニアゾル粒子と微粒子コロイダルセラミックスの比率が100:100から100:1000の範囲にあるものが望ましい。前記チタニアゾルの比率が、100:100未満であると、耐光性に問題が出てくる。一方、微粒子コロイダルセラミックスの比率が100:1000を超えると、被覆層が厚くなりすぎて被覆層中の被分解物の拡散が遅くなり、結果的に光触媒活性が低下する。

【0023】前記微粒子コロイダルセラミックスは、異なる表面電位を有するコロイド粒子として互いに接近し弱い凝集体を形成した形でチタニア粒子の周りに存在（ヘテロ凝集）していることから、チタニア表面への不活性セラミックスの固着は、水性ゾルを噴霧乾燥することで可能であり、チタニアの表面に微粒子セラミックスからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる造粒体が生成する。噴霧乾燥した光触媒粒子を焼成すると、酸化チタンの結晶性が向上すると同時に結晶水が除去されることで単位質量あたりの酸化チタンの純度が向上して、光触媒活性が向上する。

【0024】加熱温度は噴霧乾燥時の温度である100℃からこれを続けて焼成する場合の800℃までとすることが望ましい。これより高温であると酸化チタンの比表面積が低下して光触媒能が低下するため、好ましくない。

【0025】前記ナノサイズマイクロカプセルに抗菌性金属を含有させる場合は、前記チタニアゾル、前記微粒子コロイダルセラミックス、及び前記水性ゾルのいずれかに抗菌性金属を含有させたものを用いることが好ましい。

【0026】また、本発明の光触媒塗料組成物は、前記

の光触媒粒子を樹脂に分散させたことを特徴とする。

【0027】この光触媒塗料組成物は、前記光触媒粒子が樹脂に分散しているものであるが、前記光触媒粒子の粒径が実用的には0.5～200 μmと比較的大きいものであるため、その分散状態は非常に良好である。分散方法も通常の分散機器を使用し、樹脂中に光触媒粉末を混合して分散させれば充分である。

【0028】前記樹脂は熱硬化性、熱軟化性の何れでも良く、また光触媒活性の影響を受けない上に、前記光触媒媒体に含まれるチタニアによって紫外線が吸収されることから、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、PET、ポリカーボネート、メタクリル酸樹脂等、ほぼ任意のものを選ぶが、樹脂自体の耐光性の観点から、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、耐光性ウレタン樹脂、及び、フッ素、シリコンで変成された樹脂等が好ましい。

【0029】前記光触媒塗料組成物を作製する際の、前記光触媒粒子に対する樹脂の添加比率は、15～200重量部が望ましい。15重量部より少ないと前記光触媒媒体の基体への接着力が弱く剥離が生じ、また200重量部より多いと樹脂層が厚くなりすぎ、悪臭ガスの光触媒粒子表面への吸着が起りにくくなり、光触媒反応効率が低下して脱臭性能や抗菌性能が低下するためである。

【0030】尚、樹脂の添加比率が50重量部以下の場合、塗料分散時の粘度低減を目的に、希釈剤を適量添加することが好ましい。

【0031】また、本発明の光触媒媒体は、前記の光触媒塗料組成物を基体に塗布して、該基体上に光触媒塗膜を形成したことを特徴とする。

【0032】前記光触媒媒体に使用する基体は、アルミニウム、鉄、チタン、ニッケル、クロム、銅、前記金属の1種以上を含む合金、ガラス、セラミックス、セメント、木材、紙、布、繊維、フィルム、及び合成樹脂からなる群から選ぶことができ、その形状は板状、直方体、立方体、球状、凹凸状等任意のものを単独または組み合わせて選択することができる。

【0033】前記光触媒媒体中の光触媒粉末は樹脂中に分散しているが、前述の如く、チタニア粒子が微粒子セラミックスの壁材に包まれているので、チタニアと樹脂がほとんど接触しない。そのため有機樹脂で固定する方法で問題となった耐光性が、微粒子セラミックスからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる造粒体では大幅に改良され、紫外線照射時の光触媒による塗膜の劣化はほとんど認められない。同時にチタニア粒子と微粒子セラミックスからなる壁材との間には微粒子コロイダルセラミックス粒子同士の隙間に相当する1～60 nmの隙間が存在するので、これらの隙間を通じて被分解ガスの吸着と反応生成ガスの脱離が容易となり、アセトアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、NO_x等の有害ガス、農薬等の有害物質、環境汚染

物質の分解除去及び殺菌などの光触媒活性効果が大幅に向上する。

【0034】本発明にかかる光触媒体は、代表的には、前記光触媒塗料組成物を前記基体上に塗布して塗膜を作製することによって製造される。前記塗料組成物を前記基体上に塗布する方法としては、公知の方法が使用できるが、基体の形状に応じて、ロール、吹き付け、浸漬等の適当な塗装方法を選択できる。

【0035】なお、本発明の光触媒粒子は、悪臭ガスの脱臭効果以外にも、 NO_x 、アンモニア、硫化水素等の無機ガスや農業等の有害物質、環境汚染物質の分解除去及び菌類、藻類に対する殺菌、除去などが、光触媒効果として公知であり、脱臭効果が得られる場合には、光触媒効果として知られているその他の効果も同時に得られることは明らかである。

【0036】従って、本発明の光触媒粒子または光触媒体を用いて脱臭剤、抗菌剤、有害ガス除去剤、水浄化剤等に用いることができる。

【0037】前記光触媒体を用いて脱臭剤とし、日常生活において発生するタバコ、トイレ等の悪臭ガスを除去することができる。この場合は、脱臭を行うべき場所の壁、板、机、支持体、箱等の基体上に、前述したバインダー成分としてのシリカゾルと光触媒成分としての二酸化チタンとを含有する塗膜を形成すればよく、室内に入射する太陽光や室内照明光、蛍光灯等を利用して光触媒体の脱臭効果を発揮させることができる。

【0038】また、抗菌すべき水槽の内張り等前記塗膜を形成すること等により抗菌剤とし、紫外線等を用いて水槽等の容器中の菌類、藻類に対する殺菌、除去を行うこともできる。

【0039】また、前記光触媒体を用いて有害ガス除去剤とし、排気ガス中の有害ガスの除去を行うことができる。ここでいう有害ガスとは、アルデヒド、メルカプタン、アンモニア及び NO_x 等が含まれる。この場合には、有害ガスを通過させる容器、筒等の内張り等、前記塗膜を形成し、太陽光又は紫外線等を照射することにより前記有害ガスの除去を行うことができる。

【0040】また、前記光触媒体を用いて水浄化剤とすることができる。ここでいう水とは、工場排水、鉍業排水、工業用水、農業用水、飲料水、湖沼、河川水、海水等を含むものである。この場合は、これらの水が存在する湖岸、川岸、海岸、流水路、貯水槽内、濾過器内、下水道、あるいは水棲生物の飼養域内のこれらの水と接触しうる基体箇所に前記塗膜を形成して水浄化剤とし、次いで、紫外線を含む光を照射させて水を浄化する。紫外線を含む光としては、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光があげられる。

【0041】また、前記光触媒粒子を既存の化粧料に配合することもできる。すなわち、ボディーパウダー、制

汗剤やファンデーションに配合することにより上記悪臭、皮脂等を分解し且つ抗菌作用を有する機能性化粧料を得ることができる。

【0042】以下に実施例を挙げて、本発明の内容をより詳細に説明するが、これら実施例はあくまでも例示であり、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】実施例1

メタチタン酸を脱硫後、酸で解膠処理して、一次粒径20nmに分散したアナターゼ型酸化チタンと、微粒子コロイダルセラミックスとして粒径5nmのコロイダルシリカとを加圧式の分散機を通して分散し、酸化チタン濃度10.5%、コロイダルシリカ16.6%の光触媒水性ゾルを得た。この液を入口温度260℃出口温度110℃送分量70ml/min、エア圧4kg/cm²で噴霧乾燥し、チタニアの表面にシリカからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる粒径15μmの造粒体を生成した。この光触媒体粒子は比表面積が450m²/gで、表面被覆層の細孔径が10nmであった。またこの光触媒体粒子を焼成炉で500℃の条件で焼成した。

【0044】実施例2

メタチタン酸を脱硫後、酸で解膠処理して、一次粒径20nmに分散したアナターゼ型酸化チタンと、微粒子コロイダルセラミックスとして粒径10nmのアルミナゾルとを加圧式の分散機を通して分散し、酸化チタン濃度10.5%、アルミナゾル20.5%の光触媒水性ゾルを得た。この液を入口温度260℃出口温度110℃送分量70ml/min、エア圧4kg/cm²で噴霧乾燥し、チタニアの表面にアルミナからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる粒径18μmの造粒体を生成した。この光触媒体粒子は比表面積が420m²/gで、表面被覆層の細孔径が20nmであった。

【0045】実施例3

メタチタン酸を脱硫後、酸で解膠処理して、一次粒径40nmに分散したアナターゼ型酸化チタンと、微粒子コロイダルセラミックスとして粒径20nmのジルコニアゾルとを加圧式の分散機を通して分散し、酸化チタン濃度10.5%、ジルコニア24.6%の光触媒水性ゾルを得た。この液を入口温度260℃出口温度110℃送分量70ml/min、エア圧4kg/cm²で噴霧乾燥し、チタニアの表面にジルコニアからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる粒径22μmの造粒体を生成した。この光触媒体粒子は比表面積が320m²/gで、表面被覆層の細孔径が40nmであった。

【0046】実施例4

メタチタン酸を脱硫後、酸で解膠処理して、一次粒径20nmに分散したアナターゼ型酸化チタンと、微粒子コ

ロイダルセラミクスとして粒径5 nmのコロイダルシリカとを加圧式の分散機を通して分散し、酸化チタン濃度4.5%、コロイダルシリカ22.6%の光触媒水性ゾルを得た。この液を入口温度260℃出口温度110℃送入量70 ml/min、エア圧4 kg/cm²で噴霧乾燥し、チタニアの表面にシリカからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる粒径15 μmの造粒体を生成した。この光触媒体粒子は比表面積が340 m²/gで、表面被覆層の細孔径が10 nmであった。

【0047】実施例5

一次粒径が20 nmで凝集粒径600 nmのアナターゼ型酸化チタンと、微粒子コロイダルセラミクスとして粒径5 nmのコロイダルシリカとをホモミキサーで予備分散後、加圧式の分散機を通して分散し、酸化チタン濃度10.5%、コロイダルシリカ16.6%の光触媒水性ゾルを得た。この液を入口温度260℃出口温度110℃送入量70 ml/min、エア圧4 kg/cm²で噴霧乾燥し、チタニアの表面にシリカからなる多孔性被覆層を固着させたナノサイズマイクロカプセルの集合体からなる粒径15 μmの造粒体を生成した。この光触媒体粒子は比表面積が350 m²/gで、表面被覆層の細孔径が10 nmであった。

【0048】実験例1

実施例1の光触媒体粒子6 gとアクリル変成シリコン樹脂エマルジョン（樹脂含有率45%）15 g及び純水6 gを3 mmのガラスビーズ60 gとともに120 mlのマヨネーズ瓶に仕込み、レッドデビル社製のペイントコンディショナーで10分間分散して塗料とした。これをシート用の繊維繊維に2ミルのドクターブレードで塗布し120℃で30分乾燥して塗膜とした。この膜は塗布面を手でこすっても粉の付着はなかった。また付着性を確認するためにセロテープ（登録商標）による剥離試験（JIS-K5400で切れ目を入れない簡易法）を行ったが、付着性の評価点10で剥離は全く認められなかった。

【0049】上記の光触媒を塗布した織布を5 cm×1 cmに切り出して120 mlのガラス製瓶に入れ、アセトアルデヒドを瓶内のガス濃度が100 ppmになる量注入し、瓶の外から波長352 nmの紫外線を0.4 mW/cm²で1時間照射した後、瓶内の空気を柳本製作所製ガスクロマトグラフG3800（検出器FID）で測定したところ、アセトアルデヒド濃度は20 ppmであった。同様に、エチルメルカプタンの浄化能を測定した結果、1時間照射後のエチルメルカプタン濃度は40 ppmであった。この光触媒体粒子を500℃で追加焼成したサンプルについて同様のガス分解性能を測定したところ、紫外線1時間照射後のアセトアルデヒド濃度が7 ppmであり、同様に、エチルメルカプタンの濃度は25 ppmであった。

【0050】氷酢酸を蒸留水中に溶解し、100 mg/lの酢酸溶液を調整した。調整した酢酸溶液50 mlを200 mlビーカーに分取し、上記の光触媒を塗布した5 cm×1 cmのガラス基板をビーカー底面に固定した。上部より352 nmの紫外線を4 mW/cm²で20時間照射した後、溶液中の酢酸の濃度を横河電機製イオンクロマトグラフIC500で測定した。その結果酢酸の濃度が70 mg/lまで低下した。

【0051】更にこの塗膜をスガ試験機（株）製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったが、塗膜及び織布の変色、塗膜の剥落は生じなかった。また、剥離試験（JIS-K5400で切れ目を入れない簡易法）を行ったところ、付着性は評価点10であった。

【0052】実験例2

実施例1に記載した光触媒体粒子6 gとアクリル変成シリコン樹脂エマルジョン6.7 g及び純水15 gを3 mmのガラスビーズ60 gとともに120 mlのマヨネーズ瓶に仕込み、レッドデビル社製のペイントコンディショナーで10分間分散して塗料とした。これを紙に2ミルのドクターブレードで塗布し120℃で30分乾燥して塗膜とした。この膜は塗布面を手でこすっても粉の付着はなかった。また付着性を確認するためにセロテープによる剥離試験（JIS-K5400で切れ目を入れない簡易法）を行ったが、付着性は評価点10で剥離は全く認められなかった。

【0053】上記の光触媒を塗布した紙を5 cm×1 cmに切り出して120 mlのガラス製瓶に入れ、アセトアルデヒドを瓶内のガス濃度が100 ppmになる量注入し、瓶の外から波長352 nmの紫外線を0.4 mW/cm²で1時間照射した後、瓶内の空気を柳本製作所製ガスクロマトグラフG3800（検出器FID）で測定したところ、アセトアルデヒド濃度は10 ppmであった。同様に、エチルメルカプタンの浄化能を測定した結果、1時間照射後のエチルメルカプタン濃度は30 ppmであった。

【0054】更にこの塗膜をスガ試験機（株）製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったが、塗膜及び織布の変色、塗膜の剥落は生じなかった。

【0055】実験例3

実施例1に記載した塗料をアルミ板に直接塗布したが、塗膜の剥離は全く生じなかった。この塗膜をスガ試験機（株）製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったが、塗膜及び織布の変色、塗膜の剥落は生じなかった。

【0056】参考例1

実施例1において、酸化チタン濃度10.5%、コロイダルシリカ6.3%の光触媒水性ゾルを用いた以外は、同様の方法で塗料を作製し織布に塗布した。この膜は塗

布面を手でこすっても粉の付着は無く、セロテープによる剥離試験(JISK5400で切れ目を入れない簡易法)を行ったが、付着性は評価点10で剥離は全く認められなかった。

【0057】この塗膜をスガ試験機(株)製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったところ、塗布面を手でこすると粉が付着し、塗膜の剥落も生じた。

【0058】参考例2

実施例1において、使用したコロイダルシリカの粒径が50nmであること以外は同様の方法で塗料を作製し、織布に塗布した。この膜は塗布面を手でこすっても粉の付着はなかった。

【0059】この塗膜をスガ試験機(株)製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったところ、塗布面を手でこすると粉が付着し、塗膜の剥落も生じた。コロイダルシリカの粒径が大きすぎて、酸化チタン表面の被覆が不十分で、酸化チタンと有機樹脂の接触する部分が多くなり、樹脂が分解されたと推定された。

【0060】参考例3

実施例1において、アクリル変成シリコン樹脂エマルジョンの添加量が10重量部に当たる1.3gで純水の添加量が20gであること以外は同様の方法で塗料を作製し、織布に塗布した。この膜は塗布面を手でこすると粉が少し付着した。

【0061】この塗膜をスガ試験機(株)製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、168時間の紫外線照射を行ったところ、塗布面を手でこする*

*と粉が付着し、塗膜の剥落も若干生じた。

【0062】

【発明の効果】本発明の光触媒粒子は、微粒子セラミックスを成分とする壁材がチタニア粒子の表面に固着しているが、チタニアの一次粒子表面の多くが、微粒子セラミックスに直接被覆されていない活性サイトとして存在することによりチタニア粒子の有する光触媒機能を高く維持できると共に、有害ガス等の分解除去、殺菌、水浄化等の光触媒活性効果を大幅に向上させることができる。

【0063】また、多孔性被覆層の細孔径を1~60nmとすることにより、該細孔径が微粒子コロイダルセラミックス粒子同士の隙間に相当して、被分解ガスの吸着と反応生成ガスの脱離を容易とし、有害ガス等の分解除去、殺菌、水浄化等の光触媒活性効果を大幅に向上させることができる。

【0064】更に、本発明の光触媒粒子の製造方法では、使用するゾルが一次粒子からなるチタニアゾルと微粒子コロイダルセラミックスを分散した水性ゾルからなる完全水系材料を使用しているため、噴霧乾燥等の製造工程での安全性や排ガス処理も含めたコスト面でも実用的である。また壁材に使用する微粒子コロイダルセラミックスは非常に安定なものであり、工業的に好適に使用できる。

【0065】また、前記光触媒粒子を用いた本発明の光触媒体は、塗膜中で光触媒効果を有するチタニア粒子と樹脂とがほとんど接触していないため、従来問題となっていた耐光性が大幅に改善され、又加工性にも優れたものとなり、脱臭剤、抗菌剤、有害ガス除去剤、水浄化剤等に好適に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/06	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 13/04			M
21/08		23/50	A
			M
23/06		23/72	A
		23/80	A
23/50			M
		23/89	A
23/72			M
23/80		35/02	Z A B J
		35/10	3 0 1 F
23/89		37/00	F
		B 0 5 D 7/24	3 0 3 B
35/02	Z A B	C 0 2 F 1/32	
35/10	3 0 1	1/50	5 1 0 D
37/00			5 2 0 A

(8)

特開2001-269573

B 0 5 D 7/24 3 0 3
C 0 2 F 1/32
1/50 5 1 0
5 2 0
5 3 1
5 4 0
5 6 0

B 0 1 D 53/36

B 0 1 J 13/02

5 2 0 P
5 3 1 T
5 3 1 U
5 4 0 F
5 6 0 C
G
H
Z A B J
1 0 2 D
A

F ターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB05 CC02 CC05
CC07 HH10 JJ04 JJ06 KK08
LL03 MM03 MM06 MM07 NN02
NN03 NN06 QQ03
4D037 AA01 AA11 AB18 BA18
4D048 AA06 AA17 AA19 AA21 AA22
AB03 BA03X BA06X BA07X
BA08X BA12Y BA13X BA16Y
BA34Y BA35Y BA39Y BA41X
BA42X BB01 BB08 EA01
4D075 CA32 CA34 CA43 CA45 DA04
DA06 DA23 DB01 DB02 DB06
DB07 DB12 DB13 DB14 DB18
DB20 DB21 DB31 DC05 DC38
EB16 EB22 EB38 EB42 EC01
EC24 EC53
4G005 AA02 AB27 AB30 BA20 DA01X
DA18Y DA18Z EA10
4G069 AA02 AA03 AA08 AA09 AA12
BA00 BA01A BA01B BA01C
BA02A BA02B BA02C BA04A
BA04B BA04C BA05A BA05B
BA05C BA13A BA14A BA16A
BA17 BA22A BA29A BA29B
BA48A BB02A BC31A BC32A
BC35A CA01 CA05 CA10
CA11 CA13 CA17 EA02X
EA02Y EA09 EB18X EB18Y
EC02X EC03X EC03Y EC15X
EC15Y EC16X EC28 EE01
FA01 FB63 FC02 FC08